

1 / 1 WPAT - ©Derwent - image

AN - 1992-136795 [17]

XA - C1992-063557

TI - Mould-deposit proof coloured master batch compsn. for polyacetal resin - consists of thermoplastic resin, polyamide resin, boric acid ester of mono:acyl glycerine and colouring agent

DC - A25 A60 A85 E12

PA - (ASAHI) ASAHI CHEM IND CO LTD

NP - 2

NC - 1

PN - JP04077528 A 19920311 DW1992-17 8p *

AP: 1990JP-0185238 19900716

JP96009686 B2 19960131 DW1996-09 C08L-059/00 10p

FD: Based on JP4077528

AP: 1990JP-0185238 19900716

PR - 1990JP-0185238 19900716

IC - C08L-059/00 C08J-003/22 C08K-005/55 C08L-077/00 C08L-101/00 C08L-077:00 C08L-101:00

AB - JP04077528 A

Compsn. consisting of 100 pts.wt. of (A) thermoplastic resin, 0.001D-0.5D pts.wt. of (B) polyamide resin, 0.01D-5D pts.wt. of (C) boric acid ester of monoacyl glycerin and colouring agent.

Pref. for (A) is polyacetal resin. Pref. (B) is Nylon 6.6, Nylon 6/6.6, Nylon 6/6.6, Nylon 6.6/6.10 and Nylon 6/6.6/6.10. (C) is monoacyl glycerin, cpds. with cpds. of formula (I) as main components. (In (I) R3 = 7-21C alkyl gp. or alkenyl gp.; m = 1 or 2). Concrete is for e.g. borate, mono- or di-borate of capric acid, lauric acid, myristic acid, stearic acid, linoleic acid, oleic acid, behenic acid, etc. are cited.

USE/ADVANTAGE - The polyacetal resin is used for electric parts, office machine parts, building material, etc.. Since it can be injection moulded with high productivity due to inhibited formation of mould-deposit. (Dwg.0/0)

MC - CPI: A05-F01B1 A05-H02A A08-E03 A08-M01A E05-C

UP - 1992-17

UE - 1996-09

⑪ 公開特許公報 (A) 平4-77528

⑫ Int.Cl.⁵C 08 J 3/22
C 08 L 77/00
101/00

識別記号

LQR
LTA

府内整理番号

7918-4F
9053-4J
7167-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)3月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 モールドデボジット防止性着色マスターパッチ樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-185238

⑯ 出 願 平2(1990)7月16日

⑰ 発明者 神谷俊児 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑱ 発明者 懸谷洋 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
 ⑲ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑳ 代理人 弁理士 豊田善雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

モールドデボジット防止性
着色マスターパッチ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (A) 热可塑性樹脂100重量部に対し、
 (B) ポリアミド樹脂
 0.001×D重量部から
 0.5×D重量部
 (C) モノアシルグリセリンのホウ酸エステル
 0.01×D重量部から
 5×D重量部

(D : マスターパッチの希釈倍率を表す。)

及び着色剤との配合からなるポリアセタール樹脂
用モールドデボジット防止性着色マスターパッチ
樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はモールドデボジット防止性着色マス

ターパッチ樹脂組成物をポリアセタール樹脂に任意配合混合し射出成形、流し込成形などの成形時に金型内に生じる析出物、いわゆるモールドデボジットの形成を大幅に抑制し、成形品の生産性を向上させた着色マスターパッチ樹脂組成物に関するものである。

【従来の技術】

近年、ポリアセタール樹脂は、優れた強度特性、疲労特性、電気特性を有することから、電気部品、事務機器部品、建材など多くの分野において幅広く用いられており、年々その需要量も増大している。

又、外観用途にも多種多様に用いられ、着色剤を添加し各色に発色されたポリアセタール樹脂も一般無色のポリアセタール樹脂と同様多くの需要がある。

従来から着色ポリアセタール樹脂を製造する方法として、ポリアセタール樹脂パウダー又はペレットに着色剤を加えて押出機により混練することにより着色ポリアセタール樹脂を製造する方法

と、あらかじめ熱可塑性樹脂に多量の着色剤を配合し、押出機、混練ミキサー等により高濃度の着色ポリアセタール樹脂マスターバッチを作製し、この着色マスターバッチをポリアセタール樹脂に配合、均一ブレンドし射出成形又は押出成形により所望の着色製品を得る方法に大別され採用されている。

この着色ポリアセタール樹脂は、通常射出成形により所望の形状に成形しているが、この際、金型表面にいわゆるモールドデボジットを生じ、これが成形品表面へ転写される結果、成形品の外観を著しくそこなったり、あるいは寸法精度が低下し、歯車など高い寸法精度が要求される部品材料としては使用しにくいという欠点がある。このようなトラブルをできるだけ少なくするには、ポリアセタール樹脂の成形に用いる金型を使用時ごとに分解、掃除しなければならないが、これには多大の時間を費すため、生産性の低下を免れたい。

ところで、ポリアセタール樹脂の熱安定性を改

良する目的で、ポリアミド樹脂を配合することが提案されているが（特公昭34-5440号公報）、この場合、成形機のシリンダーの中で熱や酸素の作用を受けて、黄褐色に変色したり、スクリューに黒褐色の焦げつきが付着するという問題を伴う。また、ポリアセタール樹脂の熱安定性をそこなうことなく帶電防止効果を付与する目的でモノアシルグリセリンのホウ酸エステルを配合することが行われているが（特公昭57-15616号公報）、これらの添加物を単独で加えた着色ポリアセタール樹脂は、モールドデボジットの防止の点では必ずしも満足しうるものとはいえない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、射出成形、流し込成形など金型を用いる着色ポリアセタール樹脂の成形において、金型内に発生するモールドデボジットを大幅に抑制し、成形品の品質及び生産性を向上させることができる、熱安定性の優れた、ポリアセタール樹脂用着色マスターバッチ樹脂組成物を提供すること

を目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは着色マスターバッチ樹脂組成物を使用し、着色ポリアセタール樹脂を成形する際金型内に付着するモールドデボジットの発生を防止する為に鋭意研究を重ねた結果、熱可塑性樹脂100重量部に対しポリアミド樹脂0.001xD重量部から0.5xD重量部、及びモノアシルグリセリンのホウ酸エステル0.01xD重量部から5xD重量部、及び着色剤（顔料）が任意の割合で含まれる着色マスターバッチ樹脂組成物がその目的を達成しうることを見い出し本発明を完成するに至った。ここで言うDとはマスターバッチの希釈倍率を表し、希釈倍率とは着色マスターバッチ樹脂組成物を無着色ポリアセタール樹脂に任意配合する割合を言い、例えば20倍希釈とは着色マスターバッチ：ポリアセタール樹脂=1:19(重量比)を意味する。Dは好ましくは2~100倍である。

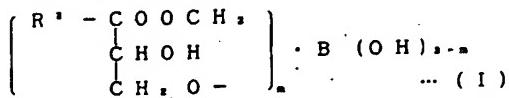
本発明組成物において(A)成分として用いら

れる熱可塑性樹脂とは、例えばポリアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂等であり単独又は併用してもよいが特にポリアセタール樹脂単独が好ましい。

本発明組成物において、(B)成分として用いられるポリアミド樹脂は、酰アミド結合-CO-NH-を有する線状高分子化合物であつて、通常ジアミンとジカルボン酸との縮合、アミノ酸の縮合、ラクタムの開環重合などによって得られる。該ポリアミド樹脂としては、例えばナイロン6、ナイロン6·6、ナイロン6/6·6、ナイロン6/6·10、ナイロン6·6/6·10、ナイロン6·10、ナイロン12などが挙げられるが、これらポリアミド樹脂の中で、ナイロン6·6、ナイロン6/6·6、ナイロン6·6/6·10、ナイロン6/6·6/6·10が好適である。

これらのポリアミド樹脂は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その配合量は、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対し、 $0.001 \times D$ ～ $0.5 \times D$ 重量部、好ましくは $0.05 \times D$ ～ $0.5 \times D$ 重量部の範囲で選ぶことが必要である。この量が $0.001 \times D$ 重量部未満ではモールドデボジット防止効果が十分に発揮されないし、 $0.5 \times D$ 重量部を超えると成形機シリンダー中で時間とともに、熱や酸素の作用を受けて茶褐色に変色したり、スクリューに黒褐色の焦げつきが生じたりする。

本発明組成物における(C)成分のモノアシルグリセリンのホウ酸エステルとしては、例えば炭素数8～22の脂肪酸とグリセリンとのモノエステルとホウ酸とを反応させて得られる、一般式



(式中のR'は炭素数7～21のアルキル基又は

アルケニル基、nは1又は2である)

を主成分とするものが用いられる。前記脂肪酸の具体例としては、カブリン酸、ラクリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、ベヘニン酸などが挙げられる。このホウ酸エステルはモノエステル、ジエステルのいずれでもよい。

この(C)成分のモノアシルグリセリンのホウ酸エステルは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量は、前記(A)成分のポリアセタール樹脂100重量部当り、 $0.01 \times D$ ～ $5 \times D$ 重量部、好ましくは $0.01 \times D$ ～ $3 \times D$ 重量部の範囲で選ぶことが必要である。この量が $0.01 \times D$ 重量部未満ではポリアミド樹脂との相乗効果によるモールドデボジット防止効果が十分に発揮されないし、 $5 \times D$ 重量部を超えるとポリアセタール樹脂が熱分解されやすくなる。

さらに着色剤としては一般に言われている有機顔料及び無機顔料をいい、分散性、耐熱性、耐候

性等を付与した処理顔料も含まれる。
又、着色剤の添加量は希釈倍率により必要量添加し特に限定はされない。

ポリアセタール樹脂とは、ポリアセタール単独重合体であってもよいし、ポリアセタール共重合体であってもよい。該ポリアセタール単独重合体は、オキシメチレン単位 $-\text{CH}_2\text{O}-$ の繰り返しから成るものであって、ホルムアルデヒド又はトリオキサンを単独重合させることにより製造することができる。

一方、ポリアセタール共重合体は、オキシメチレン単位から成る連鎖中に、一般式



(式中のR'及びR''は、それぞれ水素原子、アルキル基又はアリール基であり、隣り合うR'同士、隣り合うR''同士、及びR'、R''同士は同一であってもよいし、たがいに異なっていてもよく、nは2～6の整数である)

で表わされるオキシアルキレン単位がランダムに導入された構造を有するものである。

この共重合体における前記オキシアルキレン単位の含有量は、オキシメチレン単位100モルに対し、 $0.05 \sim 50$ モル、好ましくは $0.1 \sim 20$ モルの範囲にあるのが望ましい。該オキシアルキレン単位としては、例えばオキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシトリメチレン単位、オキシテトラメチレン単位、オキシブチレン単位、オキシフェニルエチレン単位などが挙げられる。これらのオキシアルキレン単位の中でも、ポリアセタール樹脂組成物の物性を向上させる点から、オキシエチレン単位 $-\text{(CH}_2\text{O)}_1\text{O}-$ 及びオキシテトラメチレン単位 $-\text{(CH}_2\text{O)}_4\text{O}-$ が特に好ましい。

該ポリアセタール共重合体は、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン及びポリオキシメチレンの中から選ばれた少なくとも1種と環状エーテルとを共重合させることによって製造することができる。

モールドデボシット防止能の判定基準としては、本発明樹脂組成物をポリアセタール樹脂に任意の割合で配合均一ブレンドし連続成形を行い金型表面に付着する析出物の目視判定以外に熱分解揮発分量があり、上記ブレンド後の成形片の熱分解揮発分量は通常 1500 ppm 以下である。

本発明のマスターバッチ樹脂組成物には所望に応じ本発明の目的をそこなわない範囲で、他の熱安定剤、例えばアミド化合物、尿素誘導体、多糖類、セルロースなど、あるいはポリアセタール樹脂に対して分解作用の低い酸化防止剤、光安定剤、滑剤などを添加してもよいし、着色剤の分散性向上剤として低分子量ポリマー例えば、ポリオレフィン系ワックス等を添加してもよい。

[実施例]

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、着色マスターバッチ樹脂組成物とポリアセタール樹脂との配合からなる着色ポリアセタール

樹脂組成物の特性は次に示す方法に従って求めた。

(1) モールドデボシット (MD) 及び焦げつきの発生

射出成形機を用いて、シリンダー温度 200 ℃、金型温度 70 ℃で、長さ 75 mm、幅 14 mm、厚さ 2 mm の成形品を連続的に射出成形する操作において、ビンゲート金型（ガス抜きなし）を使用し、MD 発生により成形品表面につやがなくなり始めるまでの成形数及び成形機スクリュー表面に微少な焦げつきが発生するまでの日数を求め、評価した。

(2) シルバーストリークの発生

射出成形機を用いて、シリンダー温度 230 ℃で組成物を滞留させ、成形品に分解ホルムアルdehyd ガスによるシルバーストリークが発生する限界滞留時間を求め、評価した。

(3) 热分解揮発分量

内径 50 mm、深さ 50 mm の円筒型ステンレス鋼製容器の中へサンプル（成形片）10 g を入

れ、上部にステンレス鋼製の蓋をのせ密閉し、これを 200 ℃ のシリコーンオイルバス中に浸せきして、180 分後のステンレス鋼製上蓋に付着した揮発分量を求め、熱分解揮発分量 [ppm (w/w)] とした。

なお、該上蓋には揮発分が付着しやすいように 25 ℃ の冷却水を通水する。

実施例 1～10、比較例 1～6

ポリアセタール樹脂コポリマー [MI = 9.0 g / 10 分 (190 ℃)] 100 重量部と 2.2'-メチレンビス(4-メチル-6-テープチルフェノール) 0.3 重量部との混合物に、熱可塑性樹脂（ポリアセタール樹脂コポリマー）100 重量部に対し、第 1 表に示す割合のナイロン 6 / 6 · 6 · 10 (重量比 60 / 20 / 20) 三元共重合ポリアミド樹脂及びモノラウリグリセリンのホウ酸エステル及び着色剤としてカーボンブラック … 4 重量部（エチレンブラック / BASF 社製）との配合からなるマスターバッチ樹脂組成物をブレンド混合し、その

特性を求める評価した結果を第 1 表に示す。尚、第 1 表～第 4 表に記載した MI 値は ASTM 規格 D 1238-E 条件で測定した値である。

第 1 表からわかるように 20 倍希釈用マスターバッチにおいて、熱可塑性樹脂に対し B 成分（ポリアミド樹脂）の含有量が 10 重量部 (0.5×20) を超えると焦げつき発生日が早くなり、0.02 重量部 (0.001×20) 未満では MD 発生防止効果がなくなる。

また、C 成分（モノラウリグリセリンのホウ酸モノエステル）が 0.2 重量部 (0.01×20) 未満では MD 防止効果がなく、1.00 重量部 (5×20) を超えると熱安定性を大きく低下させシルバーストリークの発生時間が早くなり更に熱分解揮発分量も大巾に増加する。

第 1 表

		マスター パッチの組成					ポリアセタール樹脂	マスター パッチ 希釈倍率	評価結果			
実施例	熱可塑性樹脂 (A成分)	含有量 (重量部)	B成分	含有量 (重量部)	C成分	含有量 (重量部)			MD発生 Shot数	焦げつき 発生日数 (日)	シルバー ストリーク 発生時間 (分)	熱分解 揮発分量 (ppm)
	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	ポリアセタール樹脂 樹脂 100 6/6-0/6-10 (60/20/20wt%) コボリマー (MI=29.0g/10分)	ナイロン 6/6-0/6-10 (60/20/20wt%)	4 4 4 4 0.02 1 2 5 10	モノラウクリル グリセリンの ホウ酸モノエ ステル	0.1 10 20 60 100 40 40 40 40	ポリアセタール 樹脂 20倍 コボリマー (MI=9.0g/10分)	20倍	>3600 >3600 >3600 >3600 3600 3600 >3600 >3600 >3600 >3600	>30 >30 >30 >30 30 >30 >30 >30 >30 >30	>80 >80 >80 >80 >80 >80 >80 >80 >80 >80	1000 900 900 1100 1200 1100 900 900 900 1000
	1 2 3 4 5 6			- 0.01 12 4 4 4		20 20 20 - 0.1 140			1300 1300 >3600 800 800 2200	>30 >30 7 >30 >30 >30	>80 >80 >80 2600 2600 7	3500 3500 1100 2600 2600 2100

実施例 1 1 ~ 1 7

B 成分 (ポリアミド樹脂) の種類を変え、C 成分としてモノステアリルグリセリンのホウ酸モノエステルを用いた以外は実施例 1 と同様にしてマスター パッチ樹脂組成物を作りポリアセタール樹脂コボリマーとブレンド混合しその特性を求めて評価した。

その結果を第 2 表に示す。

比較例 7

ポリアミド樹脂及びモノアシルグリセリンのホウ酸エステルを添加しないマスター パッチ樹脂組成物を用い実施例 1 1 と同様にして実施した。

その結果を第 2 表に示す。

実施例 1 8 ~ 2 5

ポリアセタール樹脂として、ホモボリマー [MI = 24.0 g / 10 分 (190°C)] を用い、かつ第 3 表に示す種類のポリアミド樹脂及び C 成分としてモノベヘニルグリセリンのホウ酸モノエステルを用いた以外は実施例 1 と同様にして評価した。

比較例 8

比較例 7 において、ポリアセタール樹脂として、ホモボリマー [MI = 24.0 g / 10 分 (190°C)] を用いた以外は比較例 7 と同様にして実施した結果を第 3 表に示す。

第 2 表及び第 3 表から分かるように、ポリアミド樹脂とモノアシルグリセリンのホウ酸エステルとの相乗効果により、MD 発生が著しく防止され、かつ焦げつきの発生日数及びシルバーストリーク発生時間が長くなり、熱分解揮発分量もポリアミド樹脂及びモノアシルグリセリンのホウ酸エステルが添加されていないものに比べて大幅に低減している。

これらの現象は、ポリアセタール樹脂がコボリマーであっても、ホモボリマーであっても同様である。

第 2 表

		マスター バッチ の組成					ポリアセタール 樹脂	マスター バッヂ 希釈倍率	評価結果			
実 施 例	熱可塑性樹脂 (A成分)	含有量 (重量部)	B 成 分	含有量 (重量部)	C 成 分	含有量 (重量部)			MD発生 Shot数	焦げつき 発生日数 (日)	シルバー ストリーク 発生時間 (分)	熱分解 揮発分量 (ppm)
		100 ポリアセタール 樹脂 コポリマー (MI=28.0g/10分)	ナイロン 6	4	モノステアリ ルグリセリン のホウ酸モノ エスチル	20	20倍 ポリアセタール 樹脂 コポリマー (MI=9.0g/10分)	3600 >3600 3600 >3600 3600 >3600 3600 >3600 3600	3600	30	80	1100
			ナイロン 6-6	4		20			>3600	>30	> 80	800
			ナイロン 6-10	4		20			3600	30	80	1100
			ナイロン 6/6-6 (60/40wt%)	4		20			>3600	>30	> 80	900
			ナイロン 6/6-10 (60/40wt%)	4		20			3600	30	80	1100
			ナイロン 6-6/6-10 (60/40wt%)	4		20			>3600	>30	> 80	900
			ナイロン 12	4		20			3600	30	80	1100
			—	—		—			同上	200	2	35
			同 上	同 上		—			同上	200	2	7000
比較例	7		同 上	同 上		—			同上	200	2	35

第 3 表

		マスター バッチ の組成					ポリアセタール 樹脂	マスター バッヂ 希釈倍率	評価結果			
実 施 例	熱可塑性樹脂 (A成分)	含有量 (重量部)	B 成 分	含有量 (重量部)	C 成 分	含有量 (重量部)			MD発生 Shot数	焦げつき 発生日数 (日)	シルバー ストリーク 発生時間 (分)	熱分解 揮発分量 (ppm)
		100 ポリアセタール 樹脂 コポリマー (MI=29.0g/10分)	ナイロン 6	4	モノペヘニル グリセリン のホウ酸モノエ スチル	20	20倍 ポリアセタール 樹脂 ホモポリマー (MI=24.0g/10分)	3600 >3600 3600 >3600 3600 >3600 3600 >3600 3600	3600	30	70	1200
			ナイロン 6-6	4		20			>3600	>30	95	850
			ナイロン 6-10	4		20			3600	30	70	1200
			ナイロン 6/6-6 (60/40wt%)	4		20			>3600	>30	95	950
			ナイロン 6/6-10 (60/40wt%)	4		20			3600	30	70	1200
			ナイロン 6-6/6-10 (60/40wt%)	4		20			>3600	>30	95	950
			ナイロン 6/6-6/6-10 (60/20/20wt%)	4		20			>3600	>30	95	950
			ナイロン 12	4		20			3600	30	70	1200
			—	—		—			同上	200	2	30
比較例	8		同 上	同 上		—			同上	200	2	7500

実施例 26 ~ 29

実施例 1 で用いた熱可塑性樹脂（ポリアセタール樹脂コポリマー）及びポリアミド樹脂（ナイロン 6 / 6 · 6 / 6 · 10）及びモノラククリルグリセリンのホウ酸モノエステルを使用しマスターバッチ希釈倍率を 10, 40, 60 倍となるように配合したマスターバッチ樹脂組成物を作り実施例 1 と同様にして実施評価した。

又、熱可塑性樹脂として、実施例 3 のポリアセタール樹脂コポリマーの代りに低密度ポリエチレン（LDPE）…商品名エースポリエチ M 6525 / エースポリマー錠製を用いる以外は実施例 3 と同様にして実施した。

結果を第 4 表に示す。

第 4 表からわかるようにマスターバッチの希釈倍率を 10, 40, 60 倍としても実施例 3 と同様 MD の発生は防止され、熱可塑性樹脂として LDPE を用いても MD 発生は防止され、焦げつき発生日数、及びシルバーストリーク発生時間も長くなり、熱分解揮発分量も低減する。

第 4 表

	マスター・バッチの組成						ポリアセタール樹脂	マスター・バッチ 希釈倍率	評価結果			
	熱可塑性樹脂 (A成分)	含有量 (重量部)	B 成 分	含有量 (重量部)	C 成 分	含有量 (重量部)			MD発生 Shot数	焦げつき 発生日数 (日)	シルバー ストリーク 発生時間 (分)	熱分解 揮発分量 (ppm)
実 施 例	26 ポリアセタール 樹脂	100	ナイロン 6/6-6/6-10 (60/20/20wt%)	2	モノラククリル グリセリンの ホウ酸モノエ ステル	10	ポリアセタール 樹脂 コポリマー (MI=9.0g/10分)	10	>3600	>10	> 60	900
	27 コポリマー (MI=29.0g/10分)			8		40		40	>3600	>30	> 60	900
	28			12		60		60	>3600	>30	> 60	900
29 低密度 ポリエチレン (MI=25.0g/10分)	100	同 上	4	同 上	20	同 上	20	>3600	>30	> 60	900	

【発明の効果】

本発明によると、熱可塑性樹脂にポリアミド樹脂及びグリセリンモノ脂肪酸エステルのホウ酸エステル及び着色剤の組み合せ配合からなるポリアセタール樹脂用着色マスターbatchを、ポリアセタール樹脂に配合し着色ポリアセタール樹脂製品を生産する場合、射出成形などの成形時において、金型内に付着するモールドデボジットの形成が大幅に抑制されて成形品の生産性を向上させることが可能となった。又、熱安定性に優れ、スクリューへの焦げつきの少ないポリアセタール樹脂組成物を容易に得ることができる。

出願人 旭化成工業株式会社
代理人 豊田善雄
ノ 渡辺敬介